⑩日本図特許庁(JP)

⑩特許出顧公告

@特 公 報(B2) 許

平5-28753

@Int. Cl. * C 09 K 9/00

缺別記号 庁内整理番号 8930-4H

❷❸公告 平成5年(1993)4月27日

発明の数 1 (全16頁)

60発用のを新

ワイトターミノク性を有する仮復用程成物

②特 颐 昭62-10188

多公 阳 昭63-178193

❷出 頤 昭62(1987)1月20日

@昭63(1988)7月22日

@発 明 者 背 木

裕

大阪府大阪市東区道佐町 4 丁目 8 番地 日本板硝子株式会

. . .

社内

@発 明 者 吉 田

元昭

大阪府大阪市東区道修町 4 丁目 8 番地 日本板硝子株式会

社内

@発明 者 滝 川

斑 雄

大阪府大阪市東区道修町 4 丁目 8 番地 日本极硝子株式会

大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地

社内

勿出 魔 人 日本板硝子株式会社 四代 理 人

弁理士 重 野 M

答 査 官 小 沢 菊 雄

特開 昭61-268788 (JP, A) **❷参考文献**

1

の特許路求の絵頭

1 ウレタン系塗料マトリクス形成用組成物とフ オトクロミツク性有機化合物とを含むことを特徴 とするフォトクロミック性を有する被覆用組成 物。

- 2 前記ウレタン系塗料マトリクス形成用組成物 が下記a、b及びc、即ち
- a 無黄変性ジイソシアネートのアダクト、イソ シアヌレート、アロフアネート、ピユーレツ ト、カルポジイミドより選ばれる少なくとも一 10 種及び/又はそのマロン酸、アセト酢酸、また はメチルエチルケトオキシムによるプロック 体。
- b 平均分子量300~3000で、水酸基を一分子内 に複数個有したポリエステル、ポリエーテル、15 ポリカプロラクトン、ポリカーポネートより選 ばれる一種若しくは二種以上。
- c 硬化触媒。

を含んでなる特許請求の範囲第1項に記載のフ オトクロミツク性を有する被覆用組成物。

- 3 前記ウレタン系塗料マトリクス形成用組成物 が、下記d及びe即ち
- 5 d 無黄変性ジイソシアネートより選ばれる一種 若しくは二種以上と、分子量100~1000のポリ エステル、ポリエーテル、ポリカプロラクト ン、ポリカーポネートより選ばれる一種若しく は二種以上のジオールとの反応によって生成し た平均分子量3000~6000のイソシアネート末端 のポリウレタンプレポリマー、あるいはそのマ ロン酸、アセト酢酸、またはメチルエチルケト キシムによるブロック体。
 - e 下配─般式 (I)、(II)、(II) より選ばれる 1種もしくは2種以上。

 (R^1) -N-(CH₂CH₂OH₁)₁₋₁ (I)(式中、nは0又は1、R¹は、C1~6の炭化水 紊蒸)

$$CH_3$$
 CH_3 CH_4 CH_5 CH_5

(式中、mは1~10の整数)

【式中、R^a、R^aは、相互に等しい又は異な つた下記より選ばれる一種もしくは二種以上

-(CH1),NHCH1CH,

ここでR'は炭化水素基]

を含んでなる特許請求の範囲第1項記載のフォ トクロミツク性を有する被覆用組成物。

新に合うしいの呼水 し、インホロンジャンンテ ネート、イ、イージシクロヘナシルメケンジィフ シアネート、リジンジイソシアネート、水添キシ リレンジイソシアネートより選ばれる一種もしく は二種以上である特許請求の範囲第2項又は第3 30 ずれか1項に記載のフォトクロミック性を狩りる 項に記載のフォトクロミック性を有する被覆用組 成物

5 前記ポリエステルがアジピン酸エステルであ る特許請求の範囲第2項又は第3項に配載のフォ トクロミツク性を有する組成物。

6 前配ポリエーテルがオキシテトラメチレン単 位を含んだものである、特許請求の範囲第2項又 は第3項に配載のフォトクロミツク性を有する被 使用組成物。

を繰り返し単位として含む特許請求の範囲第2項 又は第3項記載のフォトクロミツク性を有する被 度用組成物。

前配硬化触媒が3級アミン化合物、有機錫化

合物、有機亜鉛化合物より選ばれる一種若しくは 二種以上である特許請求の範囲第2項記載のフォ トクロミツク性を有する被覆用組成物。

10 8 フオトクロミツク性有機化合物が、下記一般 式 (N)

(式中、R³~R¹¹は、水素、有機原子団、カルポ キシル迸、アミノ基、ニトロ基、ハロゲン原子よ り選ばれる相等しい又は異なった基)

で示されるものである特許請求の範囲第1項ない 4 前配無黄変性ジイソシアネートが、ヘキサメ 25 し第8項のいずれか1項に記載のフオトクロミツ ク性を有する被費用組成物。

10 前記被復用組成物が紫外線吸収剤、光安定 郏、酸化防止剤より選ばれる1種もしくは2種以 上を含む特許請求の範囲第1項ないし第9項のい

被提用租成物。

発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、フォトクロミツク特性を有する被覆 35 用組成物に関し、特に発消色速度の速い該被費用 組成物に関する。

[従来の技術]

従来、フオトクロミツク特性を有する被覆物と してはメガネレンズ用としてシリコーン系表面硬 前記ポリカーボネートが一〇一CiHieOCO- 40 化塗料にフォトクロミック性有機化合物を添加し て基板上に独布したものが知られている。この力 法によれば、基板中に混合する方法と異なり、厚 味差のために譲度ムラが出る卒を避け得ると云う 利点がある。

Canada 175 Paranga 1

しかしながら、上記方法におけるシリコーマ系 衣園をに取は、栄養密度が高いため、フオトクロ ミック性有機化合物が動き器で、 従って耐積色速 度が遅くなつてしまうという行んな附割点があつ 6 た。

【问題点を解決するための手段】

上紀従来の問題点を解決するために、本発明は フオトクロミツク性有機化合物を添加する強料マ トリクス形成用組成物としてロレダン系のもの方 用いた。

生理的行為によるとグラを推案でよりカイ形成 用組成物として好遊な---例として、下記 a 、 b 及 ぴc、即ち

- シアオレート、アロファナート、ビエーレツ り、カロデはくてより類似れる少なくとも一 極及び/又はそのマロン酸、アナト酢酸、また はメチルエチルケトオキシムによるブロツク 体。
- b 平均分子量300~3000で、水酸基を一分子内 に複数個有したポリエステル、ポリエーテル、 ポリカプロラクトン、ポリカーポネートより選 ばれる一種若しくは二種以上。

c 硬化触媒。

を含んでなるものが挙げられる。

本発明に使用できる無黄変性ジイソシアネート としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イ ソホロンジイソシアネート、4, 4ージシクロへ ジシイソシアネート、リジンジイソシアネートな どが好ましい。 これらのジイソシアネートは、数 分子を種々の方法で結合させてプレポリマーとし **たアダクト、イソシアヌレート、アロフアネー** ことが物性上も作業性の点からも好ましいが、こ れらの内でも、ヘキサメチレンジイソシアネート のピユーレットが最も好ましい。

イソシアネートプレポリマーを使用する場合に 整するが、ここで用いるポリオールは、平均分子 量300~3000、より好ましくは500~1000が適当で ある。平均分子量が300を下回ると生成したポリ ウレタンマトリクスが固くなつてしまい、発消色

理歴が深くなる。平均分子最が3000を越えると生 風しなボリウンタとイトリヤ a Niff (10つて何の) つき易くなり、また、並科指序が高くなりするで 操作しの団体が発生する。

仲州できる中リオールとしてロホッエステル 新。花里面一下心的。而且为了内容力1.5万、J.J. リカーボネート系等が適当であるが、特に、ポリ エステル系としてはアジピン酸エステルを使用し たもの、ポリエーテル系としてはオキシテトラメ TREATH COMMUNICATION OF MAIN, MY Property and Committee of the Committee かいぶふ ルとゲービレンオイントの反応より反 るポリエーテル等、ポリカーポネート系としては 1。 6ーヘキサンジオールとホマパンの気はつの a 無可を圧シイソシアネートのアダクト、イソ 15 成したものなどが好ましい。これらの中でも、ア **リピン酸素の低分岐ボリエステルボリオール及び** オテンプトッメテレングリコール単位を含むポリ エ・アルポリオールが特に好ましい。

以上に述べたジイソシアネートプレポリマーと 20 ポリオールとの混合物に硬化触媒を加える。硬化 触媒としては、三級アミン化合物、有機錫化合 物、有機亜鉛化合物等が好ましいが、たとえば三 級アミン化合物としては、トリエチレンジアミ ン、N. N. N'、N'、N'ーペンタメチルジプロ 25 ピレントリアミン、N, N, N', N', N'-ペン タメチルジエチレントリアミン、N, N, N', N'ーテトラメチルへキサメチレンジアミン、N, N, N', N'ーテトラメチルプロピレンジアミン、 ピス (ジメチルアミノエチル) エーテル。2-キシルメタンジイソシアネート、水添キシリレン 30 (N, N-ジメチルアミノ) エチルー3ー(N, N ージメチルアミノ) プロピルエーテル、N. N'ージメチルシクローキンルアミン、N. Nー ジシクロヘキシルメチルアミン、 メチレンピス (ジメチルシクロヘキシル) アミン、トリエチル ト、ピユーレット、カルポジイミドなどで用いる 35 アミン、N, N-ジメチルセチルアミン、N, N ージメチルドデシルアミン、N, Nージメチルへ キサデシルアミン、N, N, N', N'-テトラメ チルー1, 3プタンジアミン、N, N-ジメチル ペンジルアミン、モルホリン、Nーメチルモルホ は適当なポリオールとの二成分系として塗料を調 40 リン、N-エチルモルホリン、N-(2-ジメチ ルアミノエチル) モルホリン、4, 4ーオキシジ エチレンジモルホリン、N,N'ージエチルピペ ラジン、N, N'ージメチルピペラジン、Nーメ チルーN'ージメチルアミノエチルピペラジン、

2, 4, 6ートリ (ジメチルアミノメチル) フェ ノール、テトラメチルクアニジン、3ージメチル アミノーN, Nージメチルプロピオンアミド、 N, N, N', N'ーテトラ (3-ジメチルアミノ ミノエタノール、エトキシ化ヒドロキシルアミ ン、N, N, N', N'ーテトラメチルー1, 3-ジアミノー2ープロパノール、N, N, N'ート リメチルアミノエチルエタノールアミン、1,4 ·ル、3,3ージアミノーNーメチルジプロピルア ミン、1,8ジアゾピシクロ(5,4,0)ーウ ンデセンー7、NーメチルーN'ーヒドロキシエ チルピペラジン等を挙げることができ、有機錫化 合物としては、オクチル酸鋼、ジブチル鋼ジアセ 15 テート、ジプチル銀ジラウレート、ジプチル錫メ ルカプチド、ジプチル釼チオカルポキシレート、 ジプチル錫ジマレエート、ジメチル錫ジアセテー ト、ジメチル錫ジラウレート、ジメチル錫メルカ プチド、ジメチル鍋チオカルボキシレート、ジメ 20 チル錫ジマレエート、ジオクチル錫メルカプチ ド、ジオクチル餌チオカルポキシレート等を挙げ ることができ、有機亜鉛化合物としては、オクチ ル酸亜鉛やナフテン酸亜鉛等を挙げることができ **క**.

ウレタン系塗料マトリクスを形成する為の組成 物としては上記したイソシアネートプレポリマー とポリオールを含んだものの他に、ジイソシアネ ートとポリオールをあらかじめ反応させて末端が ーとしておき、これを低分子量架横角で架横させ るタイプのものも使用できる。

これに使用できるポリウレタンプレポリマーは 前配の様な無黄変性ジイソシアネートを当量以 上、好ましくは当量の2倍以上使用してポリオー 35 (Ⅱ)、及び(圓) ルと反応させて使用する。 特に好ましいイソシア ネートとしては、ポリウレタンプレポリマーの結 晶化及び相溶性を考慮すればイソホロンジイソシ

アネートが挙げられる。使用するポリオールも結 晶化を考慮すればポリエーテル系のものが特に好 ましく、一分子内に水酸基を2個有したポリオキ シテトラメチレングリコールが殺も好ましい。こ プロピル) メタンジアミン、N, Nージメチルア 5 のポリエーテルジオールの分子長は100~1000の 範囲内にあることが好ましい。 分子量が1つ以下 であれば結晶しやすくなり、また、最終的に生成 するプレポリマーの分子量が大きくなりにくいこ とからマトリクスが固くなり、発消色速度が遅く ーピス (2ーヒドロキシプロピル) イミダゾー 10 なる。分子量が1000以上のポリエーテルジオール を使用した場合には原料ポリエーテルジオールの 粘度が高すぎて操作性が悪くなり、最終的に生成 したポリウレタンプレポリマーの粘度も高くなり すぎて場合によってはゲル化する。

生成したポリウレタンプレポリマーの平均分子 量は3000~6000の範囲内にあることが好ましい。 3000より低い場合にはマトリクスが固くなりす ぎ、6000より高い場合には粘度が高くなりすぎて 作業性が落ちる。

以上に述べたポリウレタンプレポリマーの末端 はイソシアネート基となっており、これは塗料を 長寿命化する為にプロツクすることもできる。別 のタイプで前述したジイソシアネートプレポリマ ーに関してもプロックしたものを用いることがで 25 きる。プロッキング剤としては、フェノール、ア ルコールなど一般に使用されるものがここでも使 用できるが、フオトクロミツク性有機化合物の耐 熱性及び基板がプラスチックである場合を考慮す れば、比較的低温でプロッキング剤のはずれる、 イソシアネート基であるポリウレタンプレポリマ 30 アセト酢酸、マロン酸、メチルエチルケトオキシ ム等を用いてプロックしたものが好ましい。

末端がイソシアネート基であるポリウレタンプ レポリマーは通常用いられるジアミン架橋舟で架 横させることもできるが、下記一般式 (1)、

(R')-N-(CH₂CH₂OH₁)_{2-R} (I)(式中、nは0又は1、R'は、C1~8の炭化水 楽基)

$$CH_3$$
 CH_3 CH_4
 $H + (O - CH - CH_2)_m$ $(CH_2 - CH - O - CH - CH_3)_m$ $(CH_2 - CH - O - CH - CH_3)_m$ $(CH_3 - CH_3 - CH_3)_m$ $(CH_4 - CH_3 - CH_3 - CH_3)_m$

(5)

特公 平 5-28753

(式中、mは1~10の整数)

【式中、R'、R'は、相互に等しい又は異なった **下記より直ばれる一種もしくは二種以上**

-(CH₁)₃NHCH₂CN,

-(OH₂)₃CHCH₂NHR⁴ ÓH

ここでR'は炭化水素基]

で示されるポリオール又はポリアミン化合物が最 も好ましい。

以上述べてきた様々なポリウレダン系連科マト 合物を混合、溶解させる。

使用できるフォトクロミツク性有機化合物とし ては、スピロピラン、スピロオキサジン、水銀ジ チゾネート、アゾベンゼン、ピオロケンなど、本 るものならば何でも良いが、特に、下記一般式 (N)

(式中、R⁵~R¹⁷は、水素、有機原子団、カルポ キシル盆、アミノ盆、ニトロ差、ハロゲン原子よ り選ばれる相等しい又は異なった基)

使用する事が好ましい。中でも特に、1。?。3 malledangu-fle Pro-coam [34]-+=+ [0, 1-6] (1, 4) TTTT TE STEET STEET HAT IN

10

[インドリノー2, 3-[3H]ナフト[2, 1b](1, 4) オキサジン入 1-(P-メトキシ ペンジル)ー3, 3ージメチルスピロ [インドリ ノー2, 8'-[3H]-ナフト[2, 1-b](1, 5 4) オキサジン】 1-(P-メチルペンジル)-3, 3ージメチルスピロ[インドリノー2, 3ー [SH]ーナフト[2, 1-b](1, 4) オキッジ ント 1-(アークロロペンジル)-3, 3-ジメ チルスピロ[インドリノー2, 3'-[3H]-ナフ 10 ト[2, 1-b](1, 4) オキサジン] 等が好 ましい。

本発明組成物には、紫外線吸収剤、光安定剤、 酸化防止剤などを添加することもできる。 これに よつて塗膜の劣化を防止し、かつ、フオトクロミ 15 ツク特性を有する有機化合物の分解をも防止でき

紫外線吸収剤としては2-ヒドロキシー4-メ トキシペンソフェノン、2-ヒドロキシー4ーオ クトキシベンゾフエノン、2, 4ージヒドロキシ リクス形成用組成物にフオトクロミツク性有機化 20 ペンゾフエノン、2, ダージヒドロキシー4ーメ トキシペンゾフェノンなどのペンゾフェノン類: 2-(2-ヒドロキシー5-メチルゲニル) ベン ゾトリアゾール、2ー(グーヒドロキシー5'ーも ープチルフエニル) ペンゾトリアゾール、2ー 発明ポリウレタン系性料組成物に添加して溶解す 25(2・ヒドロキシー5・ーオクテルフェニル)ベン ゾトリアゾ ル、ロー(ダーレドロキンー3, 5~ ジーtーブチルフエニル) ペンゾトリアゾール、 2-(2-ヒドロキシージーt-プチルフェニル) ー5ークロロベンソトリアソールなどのベンソト 30 リアゾール類:エチルー2ーシアノー3,8-ジ ノエニルアクリレートなどのシアノアクリレート 類が挙げられる。

> 光安定剤としては、ニツケル錯塩や、ヒンダー ドアミン系化合物が挙げられる。

酸化防止剤としては、2,6ージーtertープチ ルーPークレゾール、2または3-tertープチル ー4ーメトキシフエノール、ステアリルーβ*ー* (3, 5ージーtertープチルー4ーヒドロキシフ エニル) プロピオネート、2、2ーメチレンピス で示されるインドリノスピロナフトオキサジンを 40 -(4-メチルー6-tert-ブチルフェノール) 4. ピ オポロスー(カーメナルーロー1917ーフナ илмл д. 4, 4г. д. т. т. т. д. (8 — አճենանահամանութա, վի. 1. t, rockum (O c'fair d'eccourc

-5-tert-プチルフェニル) ブタン、1, 3, 5ートリメチルー2, 4, 6ートリス (3, 5ー ジーtertープチルー4ーヒドロキシベンジル)ベ ンゼン、テトラキスー(メチレンー3ー(3,5ー ジーtertープチルー4ーヒドロキシフェニル)プ 5 ロピオネート)メタン、ジラウリルチオジプロピ オネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、 トリフエニルホスフアイト、ジフエニルイソデシ ルホスフアイト、フエニルジイソデシルホスフア ー 6 ーtertープチルフエニツージートリデシル) ホスフアイト等を挙げることができ、これらは単 独でも、あるいは2種以上併用しても良く、特 に、光安定剤と酸化防止剤の組合せて、前配フォ で添加することが好ましい。

本発明におけるポリウレタン系出脂組成物には 流れ性を改善する為のレベリング剤や消泡剤、増 粘剤等を添加することもできる。 レベリング剤と シロキシ基を有する界面活性剤を用いることがで きるが、特に、セルロースアセトブチレートが有 **効である。消泡剤としては一般に用いられるシリ** コーン系のものが好ましく、増粘剤としては、た とえばヒマシ油系のものがチクソトロピーを賦与 25 りしているものでも、本発明組成物を添付するこ しうる点で有効である。これらの添加剤は塗料全 体に対して0.01~10%の範囲で添加できる。ま た、溶剤によって希釈して用いることも可能であ り、これに使用できる溶剤としては、ヘキサン、 ン、キシレン、エチルペンゼンの様な炭化水素、 酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸イソプロピル、酢 酸nープロピル、酢酸イソプチル、酢酸nープチ い、酢酸イソアミル、プロピオン酸メチル、プロ ピオン酸イソブチル等のエステル、アセトン、メ 35 に貼りつけることもできる。本発明組成物によつ チルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソ プチルケトン、アセチルアセトン、シクロヘキシ ルケトン等のケトン類、酢酸セロソルブ、ジェチ ルグリコールジアセテート、エチレングリコール モノロープチルエーテルアセテート、プロピレン 40 ミツク特性を育! 作而に防衛値十分[1][原原]] ノバーヘノル類、ングセトンアルコール、t ーアミルアルコール等の三极アルコール等が挙げ られる。

これらの浴剤は0~60%の範囲で添加できる が、添加する量は塗料全体の粘度を考慮して決め る必要がある。添加量が多すぎると粘性が低下し て段厚が停くなりすぎる。

以上の様にして調整したフォトクロミック化合 物含有ポリウレタン塗料は、透明基板上に塗布さ れ、硬化される。堂布法は、スプレー、浸液、カ ーテンコート、ロールコート等種々可能であり、 用途に応じて決定すると良い。硬化は、室温~ イト、4,4-ブチリデンーピスー(3-メチル 10 130℃の範囲で行なわれるが、これは基板の耐熱 性と塗料の硬化性とから決定する。

本発明組成物を塗布される透明基板としてはど の様なものでも適用でき、ガラス、プラスチック **芝適用範囲は広い。例えばプラスチックの場合、** トクロミツク性有級化合物の10%~1000%の範囲 25 塩化ピール、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メ チル、ポリカーポネート、ポリエチレンテレフタ レート、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニ レンサルフアイド、コポリ (テトラフロロエチレ ンーヘキサフロロプロピレン)、セルロースアセ してはたとえばフロロアルキル基やポリジメチル 20 テート、セルロースアセトプチレート等、あらゆ る基板に対して良好に接着する。

また例えば、前記基板が、例えば偏光特性を有 していたり、或る角度からのみ透視できる配向板 を内蔵していたり、表面が防曇符性を有していた とは可能である。

また、本発明組成物によつてフォトクロミック 性を有した拡製を有したフイルム又はシートを作 製しておき、これを他の基板、例えば防暴特性を ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、トルエ 30 有したものにラミネートすることも可能であり、 たとえば片面にポリシロキサン系又はアクリル系 のハードコートを施した基板の反対面に本発明組 成物を用いてフオトクロミツク性被嗄を形成して おき、これを防曇性を有したフイルム又はシート て形成されたポリウレタシ被覆は熱圧着すること が可能であり、特に接着剤を使用する必要はない が、ホットメルトフイルム等を使用しても良い。 また、基板同志を貼り合わせて片面にフオトクロ ለያለግ የሰብ ነው የ [作用]

> 本希明組成物によれば、フォトクロミック性化 合物がポリウレタンマトリクスに溶解している層

も形成することができるので、関連の発料色性が 実現できる。

「実施例】

(1) イソシアネート末端ポリウレタンポリマーの 5 (4) フォトクロミックポリウレタン被覆物の作製 銀勢

第1表に示した様な組合せでポリウレタンポ リマーを調製した。フラスコ中にポリオールを 所足量注ぎ込み、室素気流でで加熱し手り採件 して脱水した後に反応触媒として少量のジプチ 10 ル錫ジラウレートを添加して良く混合し、60℃ に保温しつつ、攪拌し乍らジイソシアネートを 済下し、滴下終了後も5時間提拌を続けて反応 を完枯させた。

- (2) フォトクロミック性ポリウレタン強料の調製 15 実施例1で選撃したイソシアネート常備ポリ ウレタンプレポリャー及び、硬化剤、また、他 のイソシアネートプレポリマーとポリオールを 組み合わせて第2表に示した組成のポリウレタ ン塗料を調製した。第2表中、酢酸セルロース 20 を酢セロと略記し、メチルエチルケトンを MEKと略配する。またメチルイソプチルケト ンをMIBKと略起する。
- (3) 片面に防暴性被覆を有したポリカーポネート 板の作製

下塗りにはグリシジルメタクリレート (bu重 量部) と2ーヒドロキシエチルメククリレート (加重量部) を共重合させた共宜合体に硬化粧 媒とフローコントロール割と溶媒としてエチル ガロソルブ市加えて強制化したものもではくm no (C) リリカレカに負収的上級競技とス処りとさ 一として用いる。このプライマーを1m原のボ リカ ガネート板 (PC板) に連布し110~130 ℃で30分間加熱硬化させる。

上塗りには7ーグリシドキシプロピルトリメ トキシシランの加水分解物 (10重量部) にポリ 35 (6) 発、消色速度の測定 オキシエチル化ソルピトール (50重量部) とグ リンジルメタクリレートと2ーヒドロキシエチ ルメタクリレートの共重合部 (40重量部) を加 えた混合物にポリオキシエチレンアルキルアリ ール型界面活性剤(ライオン油脂社製リポノツ 40 タスNCN) と硬化放媒、デューコントロール 剤と溶媒としてエチルセロソルブを加え強料化 したものを用いる。

下塗りで塗布されているPC仮に当該上塗り

を盤布しISUで1時間熱硬化させると優れた 防暴性付着性を有する被覆が形成される。下途 打台上活上流行而配化循环飞涌飞机飞机飞机。.... ものい 10年ましてのか

基板としてガラス板(G)、厚味0.5mのポリカ ーポネート板 (PC)、上記項目(3)で作製した防 軽被覆を有したポリカーポネート板 (AFPC)、 セルロースアセテートの表面を苛性ソーダ水溶 液で加水分解したもの(三立電気開製:デイム レス; D)、厚味125μmのポリエチレンテレフ タレートフイルム (PET)、厚味 2 mのCR-39板、厚味 2 mの塩ビ製シート (PVC)、厚味 125μπのポリエテレンテレフタレートフイル ムにブライマ· (TF 1 信越化学製) 処理をし 7'4'17 (Y#A=K7=k (X) 19 916) 信感化学製)を施したもの (HPEI) を準備 し、第多表に示す様な組合ゼアボリウレタン法 料を塗布し、それぞれの条件で硬化させた。ハ ードコート及び防暴被牌を施した板及びフィル ムに関しては、それらの反対面に塗布した。

完成したポリウレタン拡覆物はポリウレタン 側からの太陽光照射に於いて数秒以内に発色 し、太陽光を遮断すると数砂以内に消色した。 基付にセルロ スアセテ 1の表面を加水分解 したもの、ポリエチレンテレフタレート、ポリ メチルメタクリレート及びCRー39を使用した ものに関しては、逆而からの未開火照射に於い ても良好に発色した。

- 上記(4)で作製したポリウレタン酸層物と他益 材とを貼り合せた。組合せ及び条件は第4表の 通りである。 完成したラミネート体は太陽光下 で良好な発消色を示した。

上記塗料のうち、塗料MC-10について、 発、消色速度の測定を以下方法により行なつ た。

セン特殊光原附製のUVランプ「ハンディ・ キュアラブHLR-100T」を用い、第1図に示 すような測定装置を作製した、発、肩色性能は 相対的な照度により評価した。即ち、発色して いない時の照度に対する発色した時の照度の割 合を発色時の透過率とした。一なお、一第1図中

35

16

こ、ドリノし BILUUTITET I MXMIT LY マンノルSの温度の上昇を防ぐ目的で使用した。また、厚さるman タリデPC(ボリカー がホーノ 144 Ting 、 色付きのPC板 5 は照度計 8 5 がオーバーレンジするときに照度を下げるためのフィルターとして、それぞれ使用した。

重力 【IV前席の間宿にけ、るペクトロニクス連鎖の炭外線改度計「DMー265M」を使用し、サンゴル資度の関定には熱電荷を使用し、サンゴル資産の関定には熱電荷を使用し、1 【III】側側側両に「|

第2回より、発、消色はともに、光照射後又はその停止後30秒以内に達成されることが明らかである。

第1表:ポリウレタンプレポリマー組成表

プレポリマ	-Na	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6
ジイソシアネート	名称	ヘキサメチ レンジイソ シアネート	ヘキサメチ レンジイソ シアネート	イソホロン ジイソシア ネート	イソホロン ジイソシア ネート	イソホロン ジイソシア ネート	4.4' ージシ クロヘキシ ルメタンジ イソシアネ ート
	量	1000	1000	1000	1000	1000	1000
भागे भ	€.MT	ポリオコイ テトラメチ レングリコ ール(テラ タン650)	ポリカーボ ネートジオ ール (DN- 983)	ガリナーケ アトラメナ レンダリコ ール(テラ タンは30)	ポリチュル (デスモフ エン850)	ポリオブロングトンシ オール(ト ーン0200)	ポリオナシ ナトラステ ルングリコ ール(テラ リン656)
	盤	1900	2000	1400	900	1000	1000

注:テラタン650[®]:E.I.DuPont de Newours & the Co.製

DN-983[®]: 日本ポリウレタン製

デスモフエン850®:パイエルA.G.製

トーン0200[®]: Union Carbaide Corp. 製

第2表:ポリウレタン強料組成表

独科M		C-1	C-2	C-3	
プレポリマー	Na	P-1	P-2	P-3	
	赵	320	250	180	
硬化剂	名称	トリエタノールアミン エチルジエタノ ールアミン	トリエタノールアミ ン エチルジエタノ ールアミン	トリエタノールアミン エチルジエッノ ールアミン	
	盘	30	20	15	
ジイソシアネートプレポ リマ	名称	`	-	- / / ,	
	默		_		
ポリオール	名称	-			
	盤		_		
レベリング剤	名称		- ,		
	盘	_		. –	
硬化胶煤	名称	トリエチルアミン	トリェチルアミン	トリエチルアミン	
	盘	5	5	5	
フオトクロミツク化合物	Na	PC-1	PC-2	PC-1	
	量	10.5	· 8.1	5,85	
 光吸収剤乂は安定剤メは 酸化防止剤	右条	LS-770 ^(R) AD 20 ^(R)	10 770R 10-20B	15-770® N-311®	
	量	10.5 10.5	8.1 8.1	5,85 5,85	
溶痢	名称	キシレン/酢セロ/ MEX=1/1/1	同左	同左	
	盛	120	75	65	
Total		506.5	374.3	282,55	

並打版		C-4	C-10	Ç-12	
プレポリマー	Na	P-3	-		
,	妞	240	,	-	
延 化剂	名称	トリエタノールアミン エチルジエタノ ールアミン	. -	-	
	盘	25			
ジイソシアネートプレポ リマー	名称		IDIピユーレツト(ス ミジュールN3200)	Ю1ピユーレツト(ス ミジユールN3200)	
	盘	· •	62	7 8	
ポリオール	名称		ポリエステルポリオ ール(デスモフエン 670)		
	昼		134	113	
レベリング剤	名称	FC-430®	FC-430® BP-300®	FC430® BP-300®	
	盘	0.2	0.2 2.0	0,15 1,5	
硬化触媒	名称	トリエチルアミン	ジブチル錫ジラウレ	オクチル酸亜鉛	
	盘	0.2	0.02	0.30	
ノイトターミツタ化合物	N.	PC=2	PC-1	PC-2	
	数	7,95	5,88	5.73	
大吸収州又は安定州又は 酸化防止剤	ጸዘ ጸ	THAMAIN WO STAY.	אלעבינו אייניים	ra 440 William	
	赶	7.95 7.95	5,88 5,88	5.73 5.73	
松州	名称	キシレン/酢ヒロ/t・ アミルアルコールー 1/1/4	サシレン/ジアセト シアルコ・ルー1/1	キシレン/ジアセト ンアルコール=1/1	
	趾	85	55	110	
Total		379,05	270.86	320, 14	

		,			
全科 地		C-14	C-16	C-20	
プレポリマー	Na				
	級		_		
硬化剂	名称		_	- .	
	嚴	-	-	.—	
ジイソシアネートプレポリマー	名称	PD イソシアヌレ -ト PD -T1890/ 1000 [®]	IDIアダクトコロネ ートEII [®]	RADIアダクトパーノ ツクDN-950 [®]	
	뮟	140	124	164	
ポリオール	名称	ポリエーテルポリオ ール(テラタン650)	ポリエーテルポリオ ール(デスモフエン 670)	ポリエーテルポリオ ール(テラタン650)	
	紐	187	247	154	
レベリング剤	名称	FC-430® BP-300®	FC-430® BP-300®	FC-430® BP-300®	
_	盘	0.3 3.0	0.4 4.0	0.3 3.0	
硬化触媒	名称	オクチル酸亜鉛	ジプチル錫ジラウレ ート	オクチル酸亜鉛	
	量	0.3	0.04	0.3	
コナトカロミツの化合物	No.	Pr-2	PG-1	PC-1	
	盘	9,8	11, 13	9,54	
光吸収剤又は安定剤又は 酸化防止剤	名称	LS-770® A0-30®	LS-770® A0-30®	LS-770® 40-30®	
	鮆	9,8	11,13 11,13	9,54 9,54	
溶剂	名称	¥EK/t−アミルアルコ ール=1/1	WIBK/ジアセトンア ルコール=1/1	MBK/MIBK/t-アミル アルコール=1/1/1	
,	654	ምሽ	រ ភា	เลื	
Total		48.5	558,83	4/5,72	

全科		C-22
プレポリマー	Na	·- -
	Ω	'
碳化剂	名称	-
	_	
	盆	-
ジイソシアネートプレポ リマー	名祭	プロックイソシアネートデス
		T. S. S. NES MOORS
	盘	450
ホリオール	老桥	ポリエムナルポリオーハ(ア スモフエン870)
	扯	479
a .a 15 5 . Af dist		
Total Yelf		ur-uu _® ur-uu _®
证 化放煤	盆	U. S S, U
E I GIZARE	4	グプナル構ジジウレート
	兹	9,0
フオトクロミツク化合物	No.	PC-1
	盘	27,87
光張収削又は安定耐又は 酸化粉止剤	名字	LS-770 [®] AU-3U [®]
	A	91.81 91.87
客和	名野	シアセトンアルコール
		-
1 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 1	数	450
Intal		1701.51

注:スピログリコール[®]:三菱ガス化学製

れた imm(t) t ではまれ か m ビーボインの重用) でも210mmでもつか物サフピロ(方方)でンプカン

アテカクオドール®「相対化量

N.N.N.Nーテトラキス(2-ヒドロキシブロピル)エチレンジアミン

エボメ・・トB-・002: 抽化シエルエボキシ製

3.9ーピス(3ーアミノブロビル)ー2.4.8.10…テトラオキサスピロ(5.6)ウンデカン

スミジュールドー00第 1住女パイエルサレチン製

inoi mitteon. 41002 - Chemiuske Wester Hely & C. 31

コロネートロル:日本ポリウレタン製

パーノックDN-950[®]: 大日本インキ工業型

でるセグニーのS-7900®: 住おされるのでとすと報

コロネート2517®: 日本ホリワレタン製

フォトクロミツク化合物版と物質名

ルー1:1,3,3ートリメチル人ピロ[インドリノー2,3'ー[3|]ーナフト[2,1ーb] (1,4)オキサジン]

PC-2:1-(p-メトキシベンジル)-3,3-ジメチルスピロ[インドリノ-2,3-[34]-ナフト [2,1-b] (1,4)オキサジン]

LS-770®:サノールLS-770®、三共製

ピスー(2,2,6,6ーテトラメチルー4ーピペリジル)ーセパケート

AO-30®: WARK AO-30®、アデカ、アーガス製

FC-430®: スリーエム製

フツ化アルキル鎖を有した界面活性剤

BP-300®:セリットBP-300®:住友パイエルウレタン製セルロースアセテートプチレート

第3表 ポリウレタン被覆物の作製

被覆物险	U-1	U-2	U-4	U-6	U-8	U-11	U—16	U—18	U—20	U-21	U-24	U-28
基板	G	G	G	G	G	AFPC	AFPC	AFPC	AFPC	AFPC	PC	PC
塗料Ma.	C-1	C-4	C-10	n—16	C-22	∩-2	C-10	C-14	C-22	C-22	Ç-3	C-12
堂 布法	· A	٨	S	S	F	٨	S	A	٨	F	S	٨
熱処理温度(℃)	130	130	100	.100	150	130	100	100	100	130	100	110
熱処理時間(m)	10	10	30	30	30	10	30	30	30	60	50	50
膜厚 (μω)	220	210	55	45	120	210	65	230	195	95	75	205

被覆物No	U-32	U-34	U-35	U-38	U-40	U —4 3	U-44	U -4 7	U-50	U-51	U-52	U-53
基仮	rc	D	D	D	D	PINA	PIAKA	PNNA	PANA	PMMA	PVC	PVC
塗料 版	C-22	C-2	C-4	C-10	C-14	C-1	C-3	C-10	C-16	C-20	C-1	C-2
全 布法	A	A	٨٠	S	S	٨	F	S	A	A	S	S
熱処理温度(℃)	130	130	30	50	50	100	100	80	80	80	70	70
熱処理時間(mi)	60	600	600	90	90	30	30	60	60	60	70	70
膜厚 (μα)	205	210	210	. 65	50	202	197	48	200	215	43	45

被便物Ada	U-57	U-59	U-81	U-62	U− ങ	U-64	U-67	U-69	U-73	U-76	U-82	U-84
基板	PVC	PVC	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	HPET	HPET	HPET
选料 版	C-10	C-20	C-1	C-2	C-3	C-4	C-10	C-12	C-22	C-4	C-1	C-12
強布法	Α	S	R	R	R	R	R	A	R	R	A	R
熱処理温度(°C)	70	70	130	130	130	130	130	130	150	110	110	113
熱処理時間(m)	· 70	70	10	10	10	10	10	10	20	30	30	30
膜厚 (μm)	220	60	156	150	154	153	150	230	155	155	203	157

被實物心	U-88	U—91	U-92	U-95	U-97	U-99
基板	HPET	CK-39®	CR-39®	CK-39®	CK-39®	CR-39®
独料 版	C-22		C-2	C-16	C-20	C-22
坐 布法	R	A	A	S	S	F
熱処理温度(°C)	130	110	110	120	120	128
熱処理時間(m)	30	30	30	25	25	45
膜厚 (μm)	143	210	210	60	56	124

注:塗布法については、

Α: 500 μmスリットアプリケータ使用

R:ロールコーター使用

F: フローコート

S:スプレーコート

第4次:ポリウレタン被覆物の貼合わせ

貼合わせ体物	1	2	3	4	5
ポリウレタン 被覆物心	U-2	U2	U-28	U-2	U-28
贴合わせ面	ポリウレタ ン被験	ガラス	PCE	ガラス	PC面
他基材	HPET	HPET	D	AFPC	D
貼合わせ面	ハードコー トのない面	ハードコート のない面	-	防暴コートの ない面	
接着邦	% l	ポリピニルブ チラール膜	デユミラン膜 [®]	ポリピニルピ チラール膜	UV硬化ウレタン アクリレート
貼合わせ法	熱圧着法	熱圧着法	熱圧着法	熱圧着法	UV硬化

貼合わせ体的	6	7	8	9
ポリウレタン 被優物版	U-67	U-79	U-79	U—79
貼合わせ面	PET面	ポリウレ タン被膜	ポリウレ タン被膜	ポリウレタン被 膜
他基材	D	ガラス	D	D
貼合わせ面	. —			
接着剂	デュミラン膜 [®]	なし	なし	デュミラン膜®
貼合わせ法	熱圧着法	熱圧着法	熱圧着法	熱圧着法

注:デュミラン®:武田薬品製造

[発明の効果]

以上の通り、本発明によれば、急速な発角色を 示すフォトクロミック性を有する被**愛**用組成物が 提供される。

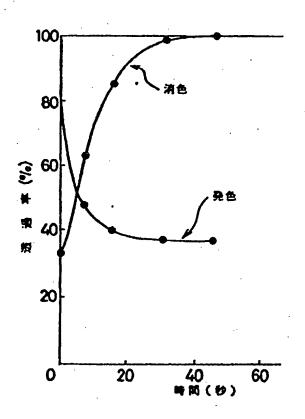
図面の簡単な説明

第1図は実施例において使用した発、消色測定

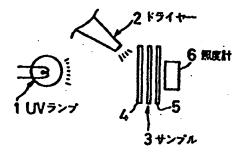
装置を示す模式的な構成図である。第2図は実施 例における発、消色制定船果を示すグラフである。

1 ·······UVランプ、2 ······ドライヤー、3 ······ 20 サンプル、6 ······・照度計。

第2図



第1図



Japanese Kokoku Patent No. Hei 5[1993]-28753

Translated from Japanese by the Ralph McElroy Co., Custom Division P.O. Box 4828, Austin, Texas 78765 USA

Code: 102-51970 Ref. No. TR 96-43

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT JOURNAL

KOKOKU PATENT NO. HEI 5[1993]-28753

Int. Cl.⁵: C 09 K 9/00

Sequence No. for Office Use: 8930-4H

Application No.: Sho 62[1987]-10188

Application Date: January 20, 1987

Kokai No.: Sho 63[1988]-178193

Kokai Date: July 22, 1988

Publication Date: April 27, 1993

Inventors:

No. of Inventions: 1 (Total of 61 pages)

COVERING MATERIAL PRODUCT WITH PHOTOCHROMIC PROPERTIES

•

Yuichi Aoki Nippon Sheet Glass Co., Ltd. 4-8 Doshu-machi,

Higashi-ku, Osaka-shi

Osaka-fu

Motoaki Yoshida Nippon Sheet Glass Co., Ltd. 4-8 Doshu-machi, Higashi-ku, Osaka-shi Osaka-fu

Akio Takigawa Nippon Sheet Glass Co., Ltd. 4-8 Doshu-machi, Higashi-ku, Osaka-shi Osaka-fu

Applicant:

Nippon Sheet Glass Co., Ltd. 4-8 Doshu-machi, Higashi-ku, Osaka-shi Osaka-fu

Agent:

Tsuyoshi Shigeno, patent attorney

Examiner:

Kikuo Ozawa

Reference Cited:

Japanese Kokai Patent Application No. Sho 61[1986]-268788 (JP,A)

[There are no amendments to this patent.]

Claim

1. Covering material product with photochromic properties, characterized by containing urethane products for formation of the paint matrix and photochromic organic compounds.

- 2. Covering material product with photochromic properties described in Claim 1, in which the aforementioned durethane products for formation of the paint matrix are composed of the following components a, b and c:
 - a: at least one chosen from adducts of diisocyanate without the property of yellowing, isocyanurate, allophanate, biuret and carbodiimide and/or their block bodies with malonic acid, acetoacetic acid or methyl ethyl ketooxime,
 - b: one, two or more chosen from polyester, polyether, polycaprolactone and polycarbonate containing several hydroxy groups in one molecule, with average molecular weight of 300-3000,
 - c: catalyst for hardening.
- 3. Covering material with photochromic properties described in Claim 1, in which the aforementioned urethane products for formation of the paint matrix are composed of the following components d and e:
 - d: polyurethane prepolymer with average molecular weight 3000-6000, with isocyanate terminals produced by reaction between one, two or more diisocyanates without the property of yellowing and one, two or more diols, with molecular weight 100-1000, chosen from polyester, polyether, polycaprolactone and polycarbonate, or their block bodies with malonic acid, acetoacetic acid or methyl ethyl ketooxime,

e: one, two or more chosen from general formulas (I), (II) and (III):

$$(R^{1})_{-8}N_{-}(CH_{2}CH_{2}OH_{1})_{1-4}$$
 (1)

(where n indicates 0 or 1 and R^1 indicates a hydrocarbon group containing 1-6 carbon atoms)

$$CH_3$$
 CH_3 CH_4
 CH_5 CH_5
 CH_5
 CH_5
 CH_5
 CH_5
 CH_5
 CH_5
 CH_5
 CH_5
 CH_5
 CH_5
 CH_5
 CH_5
 CH_5
 CH_5
 CH_5

(where m indicates an integer of 1-10)

(where R^2 and R^3 indicate one, two or more groups shown below, which can be identical or different:

-(CH₁)₂NHCH₂CH₃

-(OH₂);CHCH₂NHR¹ OH where R4 indicates a hydrocarbon group).

- 4. Covering material product with photochromic properties described in Claim 2 or 3, in which the diisocyanate without the property of yellowing is one, two or more chosen from hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate, hydrogenated xylylene diisocyanate, and lysine diisocyanate.
- 5. Covering material product with photochromic property described in Claim 2 or 3, in which the aforementioned polyester is composed of adipic acid ester.
- 6. Covering material product with photochromic property described in Claim 2 or 3, in which the aforementioned polyether contains the oxytetramethylene unit.
- 7. Covering material product with photochromic property described in Claim 2 or 3, in which the aforementioned polycarbonate contains the repeating unit:

-0-CH::000-

- 8. Covering material product with photochromic property described in Claim 2, in which the aforementioned catalyst for hardening is one, two or more chosen from tertiary amines, organotin compounds and organozinc compounds
- 9. Covering material product with photochromic property described in any one of Claims 1-8, in which the photochromic compound is shown by general formula (IV) below:

(where R^5-R^{17} indicate hydrogen, organic atom group, carboxyl group, amino group, nitro group and halogen atom, which can be identical or different).

10. Covering material product with photochromic property described in any one of Claims 1-9, in which the aforementioned covering material product contain one, two, or more of UV absorber, photostabilizer, and antioxidant.

Detailed explanation of the invention

Industrial application field

The present invention is concerned with a covering composition having photochromic properties, especially with a covering composition having high coloring and decoloring rate.

Prior art

A conventional covering material having photochromic properties and made by adding an organic compound having photochromic properties to silicone surface-curing coating material, then applying the mixture to a substrate for coating, is known for glass lenses. This method was more advantageous than a method for mixing it with a substrate because uneven concentration caused by thickness variations could be avoided.

Problems to be solved by the invention

However, because the silicone surface-curing coating material made by the above-mentioned method had high crosslinking

concentration, it is difficult to move [sic; spread] organic compounds having photochromic properties, causing low coloring and decoloring rate.

Means to solve the problems

In order to solve the above-mentioned problems of conventional products, a urethane composition was used for formation of a coating material matrix to which [was added] an organic compound having photochromic properties in the present invention.

Suitable examples of a urethane composition for formation of a coating material matrix of the present invention include the following a, b, and c: a. at least one chosen from adducts of thermoplastic diisocyanate, isocyanurate, allophanate, biuret, and carbodimide and/or their blocked forms with malonic acid, acetoacetic acid or methyl ethyl ketooxime; b. one, two, or more chosen from polyester, polyether, polycaprolactone and polycarbonate containing several hydroxy groups per molecule, with average molecular weight of 300-3000; c. catalyst for curing.

Examples of nonyellowing diisocyanates used for the present invention include hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate, hydrogenated xylylene diisocyanate, and lysine diisocyanate. It is preferred to use the following diisocyanate prepolymer made by bonding several molecules using various methods; adducts of isocyanurate, allophanate, biuret, or carbodiimide, from the point of view of physical properties and workability. Biuret of hexamethylene diisocyanate is especially suitable.

When using an isocyanate prepolymer, a two-component coating material is prepared with a suitable polyol. A polyol with average molecular weight 300-3000, especially 500-1000, is suitably used. When using a polyol with an average molecular weight less than 300, the produced polyurethane matrix becomes hard, and low coloring and decoloring rate results. When using a polyol with an average molecular weight of more than 3000, the produced polyurethane matrix is so soft that it is easily crumpled, and the viscosity of the coating material is so high that working can be difficult.

Examples of polyol include polyester, polyether, polycaprolactone, and polycarbonate. Polyester containing adipic ester, polyether containing oxytetramethylene glycol units such as polyoxytetramethylene glycol, polyether made by reacting 1,4-butanediol with propylene oxide, and polycarbonate made by reacting 1,6-hexanediol with phosgene, are suitable. Adipic acid [compounds] such as low-branched polyester polyol and polyether polyol containing oxytetramethylene glycol units are especially suitable.

A curing catalyst is added to the above-mentioned mixture of diisocyanate prepolymer with polyol. Examples of curing catalyst include tertiary amine compounds, organotin compounds, and organozinc compounds. Examples of tertiary compounds include triethylenediamine, N,N,N',N"-pentamethyldipropylenetriamine, N,N,N',N',N"-pentamethyldiethylenetriamine, N,N,N',N'-tetramethyldiethylenetriamine, N,N,N'N'-tetramethylhexamethylenediamine, bis(dimethylaminoethyl) ether, 2-(N,N-dimethylamino)ethyl-3-(N,N-dimethylamino)propyl ether, N,N'-dimethylcyclohexylamine, N,N-dicyclohexylmethylamine, methylenebis(dimethylcyclohexyl)amine, triethylamine,

N, N-dimethylcetylamine, N, N-dimethyldodecylamine,

N, N-dimethylhexadecylamine, N, N, N'N"-tetramethyl-1, 3

butanediamine, N,N-dimethylbenzylamine, morpholine,.

N-methylmorpholine, N-ethylmorpholine,

N-(2-dimethylaminoethyl)morpholine,

4,4-oxydiethylenedimorpholine, N,N'-diethylpiperazine,

N, N'-dimethylpiperazine,

N-methyl-N'-dimethylaminoethylpiperazine,

2,4,6-tri(dimethylaminomethyl)phenol, tetramethylguanidine,

3-dimethylamino-N, N-dimethylpropionamide,

N, N, N', N'-tetra (3-dimethylaminopropyl) methanediamine,

N, N-dimethylaminoethanol, ethoxylated hydroxylamine,

N, N, N', N'-tetramethyl-1, 3-diamino-2-propanol,

N, N, N'-trimethylaminoethylethanolamine,

1,4-bis(2-hydroxypropyl)imidazole,

3,3-diamino-N-methyldipropylamine,

1,8-diazobicyclo[5.4.0]undecene-7, and

N-methyl-N'-hydroxyethylpiperazine. Examples of organotin compounds include tin octylate, dibutyltin diacetate, dibutyltin dilaurate, dibutyltin mercaptide, dibutyltin thiocarboxylate, dibutyltin dimaleate, dimethyltin diacetate, dimethyltin dilaurate, dimethyltin mercaptide, dimethyltin thiocarboxylate, dimethyltin dimaleate, dioctyltin mercaptide, and dioctyltin thiocarboxylate. Examples of organozinc compounds include zinc octylate, zinc naphthenate.

Besides a composition containing the above-mentioned isocyanate prepolymer and polyol, a composition containing polyurethane prepolymer with an isocyanate group on the terminal made by reacting diisocyanate with polyol, then crosslinking it

with a low-molecular-weight crosslinking agent, can be used for formation of a urethane coating material matrix.

Polyurethane prepolymer made by reacting the above-mentioned nonyellowing diisocyanate (an equivalent or more, especially twice as much or more of an equivalent) with polyol, is used. Isophorone diisocyanate is especially suitable as the isocyanate considering both crystallization and compatibility with the polyurethane prepolymer. Polyether is suitable as the polyol considering crystallization. Polyoxytetramethylene glycol containing two hydroxy groups per molecule, is especially suitable. The polyetherdiol suitably has the molecular weight of 100-1000. If the molecular weight is less than 100, because crystallization is easily carried out and because it is difficult to obtain the high molecular weight for the prepolymer finally produced, the matrix becomes hard, which lowers the coloring and decoloring rate. When using a polyetherdiol with molecular weight more than 1000, the raw material polyetherdiol has such a high viscosity that workability can be worsened.

The produced polyurethane prepolymer suitably has an average molecular weight of 3000-6000. If less than 3000, the matrix becomes excessively hard. If more than 6000, the viscosity becomes so high that gelation may occur.

The isocyanate group positioned on the terminal of the above-mentioned polyurethane prepolymer, can be blocked to obtain long life for the coating material. The above-mentioned other types of diisocyanate prepolymers can be blocked. Any conventional blocking agent such as phenol or alcohol can be used. Considering the heat resistance of an organic compound having photochromic properties, or when using a plastic substrate, acetoacetic acid, malonic acid, or methyl ethyl

ketooxime, is suitably used for blocking because they can be easily removed at comparatively low temperature.

The polyurethane prepolymer with an isocyanate group on the terminal can be crosslinked with a conventional diamine crosslinking agent. Either a polyol or a polyamine compound of the following formulas (I), (II), or (III) is suitable:

$$(R^{1})_{-1}N_{-1}(CH_{1}CH_{1}OH_{1})_{1-1}$$
 (1)

(in which n represents 0 or 1, R^1 represents a hydrocarbon group of C_{1-6})

$$CH_3$$
 CH_4
 $H+(O-CH-CH_2)_{11}$ $(CH_2-CH-O)_{12}-H$
 $H-(O-CH-CH_2)_{21}$ $(CH_2-CH-O)_{22}-H$
 CH_3 $(CH_3-CH-O)_{22}-H$

(in which m represents an integer of 1-10)

$$0$$
-CH₂ CH₂-O CH-R³ (E)

(in which R^2 and R^3 may be the same or different, consisting of one or more chosen from the following:

R4 represents a hydrocarbon group).

The organic compound having photochromic properties is mixed and dissolved in the above-mentioned various compositions for formation of a polyurethane coating material matrix.

Any organic compound having photochromic properties and able to be added to and dissolved in a polyurethane coating material composition of the present invention, [can be used], such as spiropyran, spirooxazine, mercury dithizonate [transliteration], azobenzene, or viologen. Indolinospironaphthoxazine of the following formula (IV) is especially suitable:

Formula (IV)

(in which R⁵-R¹⁷ may be the same or different, chosen from hydrogen, organic atoms, carboxyl groups, amino groups, nitro groups, and halogen) 1,2,3-trimethylspiro[indoline-2,3'-[3H]-naphtho[2.1-b](1,4)oxazine], 1-benzyl-3,3-dimethylspiro[indolino-2,3-[3H]naphtho[2.1-b](1,4)oxazine], 1-(p-methoxybenzyl)-3,3-dimethylspiro[indolino-2,3'-[3H]-naphtho[2.1-b](1,4)oxazine], 1-(p-methylbenzyl)-3,3'-dimethylspiro[indolino-2,3-[3H]-naphtho[2.1-b](1,4)oxazine, and 1-(p-chlorobenzyl)-3,3'-dimethylspiro[indolino-2,3'-[3H]-naphtho[2.1-b](1,4)oxazine.

An ultraviolet absorbent, light stabilizer, or antioxidant can be added to the composition of the present invention. By

doing so, deterioration of the coating film can be prevented, and decomposition of the organic compound having photochromic properties can be also prevented.

Examples of ultraviolet absorbent include benzophenon such as 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, 2-hydroxy-4-octoxybenzophenone, 2,4-dihydroxybenzophenon, 2,2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone; benzotriazoles such as 2-(2'-hydroxy-5'-methylgenyl)benzotriazole [transliteration], 2-(2'-hydroxy-5'-t-butylphenyl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-5'-octylphenyl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-t-butylphenyl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-di-t-butylphenyl)-5-chlorobenzotriazole, and cyanoacrylates such as ethyl-2-cyano-3,3'-diphenyl acrylate.

Examples of light stabilizers include nickel complex salt and hindered amine compound.

Examples of antioxidants include 2,6-di-tert-butyl-p-cresol, 2 or 3-tert-butyl-4-methoxyphenol, stearyl-β-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate, 2,2'-methylenebis(4-methyl-6-tert-butylphenol), 4,4'-thiobis(3-methyl-6-tert-butylphenol), 1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl) butane; 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzene, tetrakis[methylene-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionate]methane, dilaurylthiodipropionate, dimyristylthiodipropionate, triphenylphosphite, phenyldisodecylphosphite, and 4,4'-butylidenebis(3-methyl-6-tert-butylphenyl-di-tridecyl) phosphite. They can be used alone or combined. It is especially suitable to add a combination of light stabilizer and antioxidant in amounts of 10% to 1000% of

the above-mentioned organic compound having photochromic properties.

A leveling agent to improve spreadability, a defoaming agent, or a viscosity enhancer can be added to the polyurethane resin composition of the present invention. Examples of leveling agents include surfactants containing a fluoroalkyl group or a polydimethylsiloxy group. Cellulose acetate butyate is especially effective. A conventional silicone defoaming agent is suitable. A caster oil viscosity enhancer is effective because it can impart thixotropy. The additives can be added in amounts of 0.01-10% of the entire coating material. They can be diluted using a solvent. Examples of solvents include hydrocarbons such as hexane, heptane, octane, cyclohexane, toluene, xylene, or ethylbenzene; esters such as ethyl acetate, methyl acetate, isopropyl acetate, n-propyl acetate, isobutyl acetate, n-butyl acetate, isoamyl acetate, methyl propionate, isobutyl propionate; ketones such as acetone, methyl ethyl ketone, diethyl ketone, methyl isobutyl ketone, diethyl ketone, methyl isobutyl ketone, acetyl acetone, or cyclohexyl ketone; ether esters such as ethylene glycol monon-butyl ether acetate, propylene glycol, [acetates] such as Cellosolve acetate, diethyl glycol diacetate, or monomethyl ether acetate; tertiary alcohols such as diacetone alcohol or t-amyl alcohol.

The solvent can be added in amounts of 0-60%. The amount is based on the viscosity of the entire coating material. Adding excess solvent causes reduction of viscosity, which results in production of a thin film.

The polyurethane coating material containing a photochromic compound made in the above-mentioned process is applied to a transparent substrate for coating, then cured. Spraying, soaking,

curtain-coating, or roll-coating can be used for coating. The coating method may depend on the intended use. Curing is performed at standard temperature to 130°C, depending on the heat resistance of the substrate and curability of the coating material.

The composition of the present invention can be applied to any type of transparent substrate, such as a transparent glass substrate or a transparent plastic substrate. Examples of plastic substrates include vinyl chloride, polystyrene, methyl polymethacrylate, polycarbonate, polyethylene terephthalate, polyphenylene oxide, polyphenylene sulfide, copoly(tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene), cellulose acetate, and cellulose acetate butyrate.

The composition of the present invention can be applied to the above-mentioned substrate which has polarization properties, contains an orientation plane which can be looked through from the specific direction, or whose surface has antifogging properties.

A film or a sheet coated with the composition of the present invention, having photochromic properties, can be made first, then laminated on another substrate such as a substrate having antifogging properties. Either a polysiloxane or an acrylic hard coating can be formed on one surface of a substrate, and a photochromic coating can be formed on another surface, then the film or the sheet can be adhered to either a sheet or a film having antifogging properties. The polyurethane coating made of the composition of the present invention can be heat-pressed, so that no adhesive is required. However, a hot-melt film may be used. The substrate can be adhered to another substrate, so that

a laminate having photochromic properties on one surface and antifogging properties on another surface, can be made.

Function

Because a layer is made by dissolving a photochromic compound in a polyurethane matrix using the composition of the present invention, high coloring and decoloring rates can be obtained.

Application examples

In the following, application examples are explained.

(1) Preparation of isocyanate end polyurethane polymer

Polyurethane polymer was prepared using the combinations shown in Table I. Polyol was introduced in a flask, stirred and heated under a nitrogen flow, then dehydrated. A small amount of dibutyltin dilaurate, used as a reaction catalyst, was added and mixed well. The mixture was kept at 60°C. While stirring, diisocyanate was added dropwise. After the end of the dropwise addition, the reaction was completed by stirring for 5 h.

(2) Preparation of photochromic polyurethane coating material

The polyurethane coating material shown in Table II was prepared by combining isocyanate end polyurethane prepolymer made in Application Example 1, a curing agent, other isocyanate prepolymers, and polyol. In Table II, cellulose acetate is

referred to as "sakusero" [transliteration], and methyl ethyl ketone is referred to as MEK. Methylisobutylketone is referred to as MIBK.

(3) Preparation of polycarbonate flat with one surface having antifog coating

A curing catalyst, a flow-controlling agent, and ethyl Cellosolve as a solvent were added to a copolymer of glycidyl methacrylate (50 parts by weight) and 2-hydroxyethylmethacrylate (50 parts by weight) to make a coating material. The coating material was used as an undercoating. The primer was applied 1 mm thick to a polycarbonate flat (PC flat) for coating, then heated and cured at 110-130°C for 30 min.

Both polyoxyethylated sorbitol (50 parts by weight) and copolymer of glycidyl methacrylate and 2-hydroxyethyl methacrylate (40 parts by weight) were mixed with hydrolyzed γ-glycidoxypropyltrimethoxysilane (10 parts by weight), then the mixture was mixed with a polyoxyethylene alkylaryl type surfactant (made by Lion, Riponox [transliteration] NCN), a curing catalyst, a flow-controlling agent, and ethyl Cellosolve used as a solvent, to make a coating material. The coating material was used for top-coating.

A coating film having both good antifogging properties and good adhesivity can be formed by top-coating a PC flat which has been previously undercoated, then thermally curing at 130°C for 1 h. Thickness of the undercoat after curing was 2 μm , and thickness of the topcoat after curing was 10 μm .

(4) Preparation of photochromic polyurethane-coated product

The following was used as a substrate: glass flat (G); polycarbonate flat (PC) having thickness of 0.5 mm; polycarbonate flat (AFPC) with an antifogging coating made in the abovementioned section (3); cellulose acetate whose surface was hydrolyzed with an aqueous caustic soda solution (made by Sanritsu Denki, Deimules [transliteration]; D); polyethylene terephthalate film (PET) of thickness 125 µm); CR-39 flat of thickness 2 mm; vinyl chloride sheet (PVC) of thickness 2 mm; and (HPET) made by treating a polyethylene terephthalate film of thickness 125 µm with a primer (TF, made by Shinetsu Kagaku) and that silicon type hard coating (X-12-2150; made by Shinetsu Kagaku) is given. A polyurethane coating material made with a combination shown in Table III was applied for coating, then curing was performed under various conditions. In the case of either a hard-coated flat or a film or with an antifogging film, its opposite surface was coated.

The completed polyurethane coated product was colored within several seconds of being irradiated with sunlight from the polyurethane side, and decolored within several seconds after the sunlight was cut off. In the following cases, i.e., product consisting of a substrate with the surface which was hydrolyzed with cellulose acetate; products consisting of a substrate with the surface which was hydrolyzed with polyethylene terephthalate; a substrate with the surface which was hydrolyzed with polymethyl methacrylate; and a substrate with the surface which was hydrolyzed with CR-39, when sunlight was irradiated from the opposite surface, they were well colored.

are shown in Table IV. Completed laminates exhibited good coloring and decoloring properties under sunlight.

(6) Measurement of coloring and decoloring rate

Among the above-mentioned coating materials, the coloring and decoloring rate of No. C-10 was measured in the following process.

The measuring apparatus shown in Figure 1, was made with a UV lamp "Handy Curab [transliteration] HLR-100T" made by Sen Tokushu Kogen. The coloring and decoloring property was evaluated by relative illuminance. The ratio of illuminance obtained when not coloring to that obtained when coloring indicates the transmission ratio. In Figure 1, dryer 2 was used for preventing temperature increase of sample 3 due to light from UV lamp 1. A 2-mm-thick clear PC (polycarbonate) flat 4 was used as a filter to shut out UV, and colored PC flat 5 was used as a filter to decrease illuminance when an illuminance meter 6 was set in place.

Also, an ultraviolet meter (DM-365M) was used to measure UV strength, and a thermocouple was used to measure temperature of the sample. The result is shown in Figure 2.

It was obvious from Figure 2 that coloring and decoloring were completed within 30 sec after irradiation was initiated or stopped.

Table I. Polyurethane prepolymer composition table

√レポリマーNa	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6]
ジイソシア 名称	キサメチ レンジイソ	マキサメチレンジイソ	イソホロンジイソシア	イソホロン ジイソシア	イソホロン ジイソシ <u>ア</u>	4,4´ージシ クロヘキシ	2
	シテネート	シアネート	ネート 	ネ-ト ⑦	ネート ⑦	ルメタンジイソシアネ	
まりオール 名称	1 000	3 1000	\mathcal{D}^{1000}	@ 1000	(f) 1000	② ¹⁰⁰⁰	
ポリオール 名称 3	ポリオキシ テトラメチ レングリコ	ポリカーポ ネートジオ ール (DN)	ボリオキシテトラメチレングリコ	ポリエステ ルジオール (デスモフ	ボリカブロラクトンジ	ポリオキシ テトラメチ	
	ール(デラ タン650)	983)	ール(テラ タン650)	エン850)	オール(ト ーン0200)	レングリコ ール(テラ タン650)	
(4)量	1900	2000	1400	900	1000	1000	

(3) を注:テラタン650[®]: E. I. DuPont de Newours & the Co. 製DN-983[®]: 日本ポリウレタン製デスモフエン850[®]: パイエルA. G. 製トーン0200[®]: Union Carbaide Corp. 製

Key: 1 Prepolymer No.

- 2 Diisocyanate
- 3 Name
- 4 Amount
- 5 Polyol
- 6 Hexamethylene diisocyanate
- 7 Polyoxytetramethylene glycol (Tetratan 650)
- Polycarbonatediol (DN-983)
- 9 Isophorone diisocyanate
- 10 Polyesterdiol (Desumophen 850)
- 11 Polycaprolactone diol (Tone 0200)
- 12 4,4'-Dicyclohexylmethane diisocyanate
- Note: Teratan 650°: made by E.I. Du Pont de Nemours & Co.; DN-983°: made by Nippon Polyurethane; Desmophen 850°: made by Bayer A.G.; Tone 0200°: made by Union Carbide Corp.

Table II. Polyurethane coating material composition table

② 塗料ル	C-1	C-2	C-3
プレポリマー② No.	P-1	P-2	P-3
②	(3) 320	(3) 250	180
硬化剤 经各称	トリエタノールアミ	トリエタノールアミ	トリエタノールアミ
	ン エチルジェタノ ールアミン	ン エチルジエタノ ールアミン	ン エチルジェタノ
	30	20	15
ジイソシアネートプレポ 名称 リマー	_	_	_
6 O _{ff}			
が最 が 最 の	_	-	<u> </u>
W A	_	_	_
		. <u>_</u>	_
Ø □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □	_	·	_
			_
硬化触媒 迎名称	(B) - トリエチルアミン	(4) ー トリエチルアミン	個 ー トリエチルアミン
Ø _€	5	5	5
フォトクロミツク化合物 Na	PC-1	PC-2	PC-1
量の	10.5	8.1	5,85
光吸収剂又は安定剤又は 名称 酸化防止剂 (9)	LS-770® A0-30®	LS-770® NO-30®	LS-770® A0-30®
	10.5 10.5	8.1 8.1	5.85 5.85
企 和 ② 名称	キシレン/酢セロ/ NEX=1/1/1	心 同左	心同左
<i>@</i> ₽	120	75	65
Total	506, 5	374.3	282,55

② 建料版	C-4	C-10	C-12
プレポリマー Na	P-3		_
@ 量	(3) 240		_
通化剂 (2)名称	下リエタソールアミ ン エチルジエタノ		
$\mathcal{Q}_{\mathbb{R}}$	ールアミン 25	(A) -	-
ジイソシアネートプレポタ称リマー		IDIピューレット(スミジュールN3200)	HDIピユーレット(ス ミジュールN3200)
	- -	62 ボリエステルポリオ ール(デスモフエン	78. ボリカブロラクト ンジオール(トーン
⊕		670) 134	0200) 113
の レベリング剤 ②名称	FC-430 [®]	FC-430® BP-300®	FC430® BP-300®
(7) () 虚	0.2	0,2 2,0	0.15 1.5
硬化触媒 (2)名称	トリエチルアミン	ジプチル錫ジラウレ ート 44	オクチル酸亜鉛
②	0.2	0.02	0.30
ラオトクロミック化合物 No_	PC-2	PC-1	PC-2
(1)	7,95	5.88	5,73
光吸収剤又は安定剤又は名称	LS-770 [®] A0-30 [®]	LS-770® AO-30®	LS-770® A0-30®
	7.95 🕢 7.95	5.88 ② 5.88	5.73 (21) 5.73
溶剂 ②名称	キシレン/酢セロ/t- アミルアルコール=	キシレン/ジアセト ンアルコール=1/1	キシレン/ジアセト ンアルコール=1/1
⊕	1/1/4 85	55	110
Total	379,05	270.86	320, 14

② 塗料%		C-14	C-16	C-20	
ブレポリマー	Na	_	-	_	
	心量	-	_	_	
硬化剤 3	@ 名称	_	-	-	
④ ジイソシアネートフ リマー	(リ)量	【49】 − IPDIイソシアヌレ ートIPDI-T1890/ 1000 [®]	— み 1DIアダクトコロネ ート日 [®]	- 一 HMDIアダクトバーノ ツクDN-950 [®]	
<i>が</i> ポリオール	(1)量 (2)名称	140 まりエーテルポリオ ール(テラタン650)	124 ノタ ボリエーテルボリオ ール(デスモフエン		
レベリング剤	①量 ①名称	187 FC-430 [®] BP-300 [®]	670) 247 FC-430 [®] BP-300 [®]	154 FC-430 [®] BP-300 [®]	
3	(1)量	0.3(13) 3.0	0.4 (29) 4.0	0.3 3.0	
硬化触媒	(2)名称	オクチル酸亜鉛	ジブチル錫ジラウレ ート	オクチル酸亜鉛(23)	
②	① 量	0.3	0.04	0.3	
フオトクロミツク化	合物 No.	PC-2	PC-1	PC-1	
(9)	①量	9,8	11.13	9.54	
光吸収剤又は安定剤 酸化防止剤	又は 名称	LS-770® AO-30®	LS-770® A0-30®_	LS-770® A0-30®	
(D)	(1)量	9.8 QQ 9.8	11.13@ 11.13	9.54 (26) 9.54	
容剌	②名称	VEK/t-アミルアルコール=1/1	MIBK/ジアセトンア ルコール=1/1	NBK/NIBK/t-アミルアルコール=1/1/1	
	① 量	125	150	125	
Total		48.5	558,83	475,22	

② 塗料%		C-2	2
ブレポリマー	Na	_	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
	@ 最	<u> </u>	
延化剤	@名称		
	@ 量	(3) -	
ジイソシアネートプレ	ポ 名称	(31) - プロツクイソシ モジユールLS-2	アネートデス 800 [®]
$ \Psi $	⊘ ∰	450	
ポリオール (5)	2名称	ポリエステルオ スモフエン670)	(14)
	 €	479	
仏 レベリング剤	②名称	FC-430®	BP-300®
(7)	但是	0.9	9.0
硬化触媒	@名称	ジブチル錫ジラ	ウレート29
②		9.	.
フオトクロミツク化合	物Na	PC-	1
9	(())量	27.	87
光吸収剤又は安定剤又 酸化防止剤	战多称	LS=770 [®]	VO-30®
(A)	少 量	27.87	27.87
容剌	②名称	ジアセトンアル	J-N21
	⊘ €	450	
Total		1481.	51

Notes: Spiroglycol[®]: made by Mitsubishi Gas Kagaku, 9-bis(1,1-dimethyl-2-hydroxyethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane

Adekakuodol [transliteration]: made by Asahi Denka, N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxypropyl)ethylenediamine

Epomeite B-002: made by Yuka Shell Epoxy, 3,9-bis(3-aminopropyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane

Sumidure N-3200°: made by Sumitomo Bayer Urethane

IPDI-TI890/100°: Chemische Werke Huls A.G.

Coronate EH®: made by Nippon Polyurethane

Banosk DN-950°: made by Dainippon Ink Kogyo

Desmodure LS-2800°: made by Sumitomo Bayer Urethane

Coronate 2507°: made Nippon Polyurethane

Photochromic compound No. and name of substance

PC-1: 1,3,3-Trimethylspiro[indolino-2,3'-[3H]-naphtho[2.1-b](1,4)oxazine

PC-2: 1-(p-methoxybenzyl)-3,3-dimethylspiro[indolino-2,3'-[3H]-naphtho[2.1-b](1,4)oxazine

LS-770° Sano [transliteration] LS-770° made by Sankyo, bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacate

A0-30°: MARK A0-30°, made by Adeca Augus

FC-430°: made by 3M, surfactant containing alkyl fluoride chains

BP-300°: Serit [transliteration] BP-300°: made by Sumitomo Bayer Urethane, cellulose acetate butyrate

- Key: 1 Coating material No.
 - 2 Prepolymer
 - 3 Curing agent
 - 4 Diisocyanate prepolymer
 - 5 Polyol
 - 6 Leveling agent
 - 7 Curing catalyst
 - 8 Photochromic compound
 - 9 Light absorbent or stabilizer or antioxidant
 - 10 Solvent
 - 11 Amount
 - 12 Name
 - 13 Triethanolamine, ethyldiethanolamine
 - 14 Triethylamine
 - 15 Xylene/sakusero
 - 16 Same as to the left
 - 17 Xylene/sakusero/t-amylalcohol
 - 18 HDI biuret (Sumidure N3200)
 - 19 Polyester polyol (Desmophen 670)
 - 20 Dibutyltin dilaurate
 - 21 Diacetone alcohol
 - 22 Polycaprolactone diol (Tone 0200)
 - 23 Zinc octylate
 - 24 IPDI isocyanulate IPDI-T 1890/1000°
 - 25 Polyether polyol (Teratan 650)
 - 26 t-Amyl alcohol
 - 27 HDI adduct coronate EH®
 - Polyether polyol (Desmophen 670)
 - 29 Dibutyltin dilaurate
 - 30 HMDI adduct Banosk DN-950®
 - 31 Block isocyanate (Desmodure LS-2800)

Table III. Preparation of polyurethane coated product

	② 被覆物%	U—1 ,	U-2	U-4	U-6	U-8	U-11	U—16	U—18	U—20	U-21	U-24	U-28
@	基板	G ·	G	G	G	G	AFPC	AFPC	AFPC		AFPC	PC	PC
③	塗料M	C-1	C-4	C—10	C-16	C-22	C-2	C-10	C-14	C-22	C-22	C-3	C-12
4	塗布法	A	A	S	S	F	A	S	A	A	F	S	A
(3)	熱処理温度(℃)	130	130	100	100	150	130	100	100	100	130	100	110
0	熱処理時間(🖦)	10	10	30	30	30	10	- 30	30	30	60	50	50
3	膜厚 (μα)	220	210	55	45	120	210	65	230	195	95	75	205
0	熱処理時間(論)	10	10	30	30	30	10	30	30	30	60	50	_

Q	被覆物No	U −3 2	U-34	U—35	U-38	U-40	U -4 3	U-44	U-47	U—50	U-51	U-52	U-53
2	基板	PC	D	D	D	D	PIONA	PMKA	PMMA	PIONA	PIOKA	PVC	PVC
3	塗料Ma	C-22	C-2	C-4	C-10	C-14	C-1	C-3	C-10	C-16	C-20	C-1	C-2
4	堂布法	A	Å	A	S	S	A	F	S	Å.	· A	S	S
~ !	熱処理温度(℃)	130	130	30	50	50	100	100	80	80	80	70	70
	熱処理時間(m)	60	600	600	90	90	30	30	60	60	60	70	70
3	膜厚 (μm)	205	210	210	65	50	202	197	48	200	215	43	45
r													

	① 被覆物M	U—57	U—59	U-61	U—62	U-63	U-64	U—67	U-69	U-73	U — 76	U-82	U-84
	雅段 ②	PVC	PVC	PET	HPET	HPET	HPET						
	建料版 3	C-10	C-20	C-1	C-2	C-3	C-4	C-10	C-12	C-22	C-4	C-1	C-12
	塗布法 (4)	A	S	R	R	R	R	R	A	R	R	٨	R
5	熱処理温度(℃)	70	70	130	130	130	130	130	130	150	110	110	110
9	熱処理時間(mi)	70	70	10	10	10	10	10	10	20	30	30	30
\emptyset	膜厚 (μη)	220	60	156	150	154	153	150	230	155	155	203	157

○ 被覆物№	U-88	U91	U-92	U-95	U-97	U-99
基板②	HPET	CR−39®	CR−39®	CK-39®	CR−39®	CR-39®
塗料%(3)	C-22		C-2	C-16	C-20	C-22
塗布法 4	R	A	A	S	S	F
熱処理温度(℃)	130	110	110	120	120	128
熱処理時間(論)	30	30	30	25	25	45
膜厚 (μ■)	143	210	210	60	56	124

A:500μmスリットアプリケータ使用

R:ロールコーター使用

F:フローコート

S:スプレーコート

- Key: 1 Coated product
 - 2 Substrate
 - 3 Coating material No.
 - 4 Coating method
 - 5 Heat-treatment temperature
 - 6 Heat-treatment time
 - 7 Film thickness
 - 8 Notes: For coating methods
 - A 500- μ m slit applicator was used
 - R A roll coater was used
 - F Flow coating
 - S Spray coating

Table IV. Adhesion of polyurethane coated product

1		,				
(I)	貼合わせ体ル	1	2	3	4	5
	ポリウレタン 被覆物M2	U-2	U—2	U-28	U-2	U-28
	配合わせ面	ポリウレタ ン被膜 「Ţ	ガラス (1)	PC面	# ₇ 2	PC面
	他基材(4)	HPET	HPET	D	AFPC	D
	貼合わせ面	ハードコ ・② トのない面)ハードコート のない面(多)	_	防暑コートのない面・14	-
	接着剃	*L 9	ポリピニルブ チラール膜 (2)	デュミラン原®	ポリピニルピ チラール膜	UV硬化ウレタン アクリレート(16
Į	貼合わせ法侵			熱圧着法 (10)		UV硬化 ①

(T)貼合わせ体No	6	7		
V	AGE 43 C PPRO	0		8	9
	ポリウレタン 被優物Na ②	U—67	U-79	U-79	U-79
	貼合わせ面	PETTE (B)	ポリウ タン被膜	ポリウレ タン被膜	ポリウレタン被膜 (7)
	他基材 4	D	ガラスの	D	D
	貼合わせ面	_	_		-
	接着剂	デユミラン膜®	なし	なし	デュミラン膜®
	貼合わせ法	熱圧着法 (10	熱圧着法	熱圧着法	熱圧着法 (7)

Key: 1 Adhered body No.

- Polyurethane coated product No.
- 3 Adhered surface
- 4 Other material
- 5 Adhesive
- 6 Adhesion method
- 7 Polyurethane film
- 8 Surface with no hard coating
- 9 Absence
- 10 Heat-pressing method
- 11 Glass
- 12 Polyvinyl butyral film
- 13 Dumiran film®
- 14 Surface with no antifogging coating
- 15 PC surface
- 16 UV-cured urethane acrylate
- 17 UV curing
- 18 PET surface
- 19 Note: Dumiran®: made by Takeda Seiyaku

Effects of the invention

A composition for coating having photochromic properties and rapidly coloring and decoloring, is provided by the present invention.

Brief description of the figures

Figure 1 shows a measuring apparatus for coloring and decoloring used for application examples. Figure 2 shows results from coloring and decoloring measurement.

1 -- UV lamp. 2 -- Dryer. 3 -- Sample. 6 -- Illuminance.

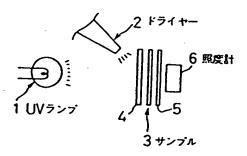
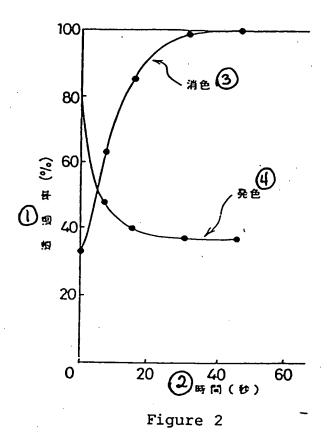


Figure 1

Key: 1 2 3 6

UV lamp Dryer Sample Illuminance



Key: 1 Transmittance

- 2 Time
- 3
- Coloring Decoloring 4